

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-031861

(43)Date of publication of application : 04.02.1992

(51)Int.Cl. G03F 7/023
G03F 7/075
H01L 21/027

(21)Application number : 02-137112

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1990

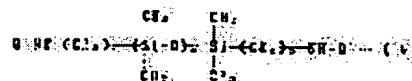
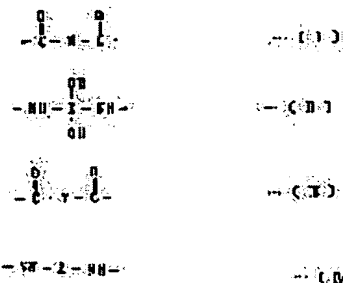
(72)Inventor : BANBA TOSHIO
TAKEUCHI ETSU
TAKEDA NAOJI
TAKEDA TOSHIRO
TOKO AKIRA

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high adhesive property to a coated substrate, such as silicon oxide film, by adding a quinonediazide compd. to a polybenzoxazole precursor.

CONSTITUTION: The quinonediazide compd. F expressed by formula V is added at 10 to 100 pts. wt. per 100 pts. wt. precursor E to the polybenzoxazole precursor E which is formed by polymerizing the monomers A to D having the group expressed by formulas I to IV respectively at 2 to 50mol%, 2 to 50mol%, 0 to 48mol%, 0 to 48mol%, (A+C)/(B+D) = 0.9 to 1.1 and has 2 to 500 degree of polymerization. In the formulas I to IV, W denotes a bivalent arom. group; X denotes a quadrivalent arom. group; Y denotes a bivalent arom. group; Z denotes a vibalent arom. group, aliphatic group; Q1 to Q' denote a hydrogen atom and/or 0-quinonediazide. The high adhesive property to the coated substrate, such as silicon oxide film, used in a semiconductor process is obtd. in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-31861

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 F

7/023
7/075

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H
7124-2H
2104-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)2月4日

H 01 L 21/30

3 0 1 R※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-137112

⑰ 出 願 平2(1990)5月29日

⑱ 発 明 者 番 場 敏 夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
 ⑱ 発 明 者 竹 内 江 津 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
 ⑱ 発 明 者 竹 田 直 滋 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
 ⑱ 発 明 者 竹 田 敏 郎 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
 ⑲ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

最終頁に続く

明 細 書

を下記割合で重合した、

(A) 2～50モル%、(B) 2～50モル%、

(C) 0～48モル%、(D) 0～48モル%

1. 発明の名称

ポジ型感光性樹脂組成物

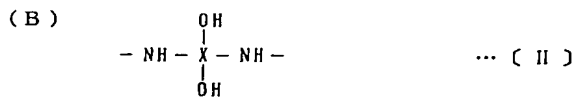
$$\frac{(A)+(C)}{(B)+(D)} = 0.9 \sim 1.1$$

2. 特許請求の範囲

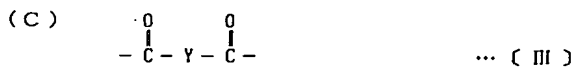
(1) 下記式(I)、(II)、(III)、(IV)で示される基を有するモノマー(A)、(B)、(C)、(D)



(式中、W: 2価の芳香族基)



(式中、X: 4価の芳香族基)

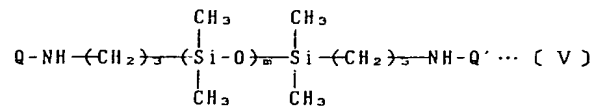


(式中、Y: 2価の芳香族基)



(式中、Z: 2価の芳香族基、脂肪族基)

重合度 2～500のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)に、下記式(V)で示されるキノンジアジド化合物(F)



(式中、Q、Q': 水素原子又は0-キノンジアジドを示し、QあるいはQ'の少なくとも一つが0-キノンジアジドである。n=1～50)

を(E)100重量部に対して(F)10～100重量部を配してなるポジ型感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

特開平4-31861 (2)

本発明は、エレクトロニクス分野において、保護層ならびに絶縁層の形成に有用な高密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。
[従来の技術]

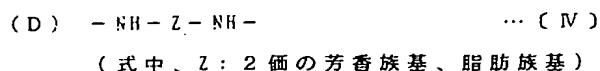
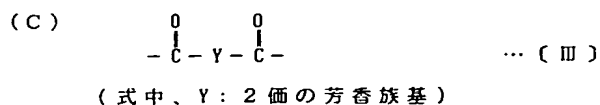
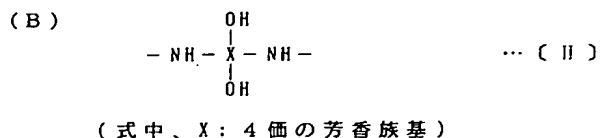
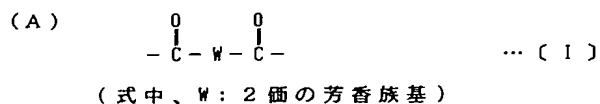
現在半導体分野において用いられているポジ型レジストは、主として0-ナフトキノンジアジドスルホン酸をトリヒドロキシベンゾフェノンなどの水酸基に反応させたものを、例えば α -クレゾール型ノボラック樹脂と混合したり、あるいは直接0-ナフトキノンジアジドスルホン酸をノボラック樹脂に反応させたりしたものである。しかしこのようなレジストは、ベース樹脂がノボラック樹脂であることから、高温となる加工プロセスには適していない。そこで近年、高温時においてパターン形状が安定である耐熱性のフォトレジストの開発が行われている。特開昭56-27140号公報においては、ポリベンゾオキサゾールのオリゴマーまたはポリマー前駆体物質に感光性のジアゾキノンを加えた形の耐熱性ポジ型レジストが提案されている。ポリベンゾオキサゾールの前駆体は、ジヒド

ロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロライド又はそのエステルから合成することができるポリアミドである。これを約300~400℃で加熱すると環化し高耐熱性のポリベンゾオキサゾールになる。一般にポリベンゾオキサゾール樹脂は、耐熱性の他に優れた機械的特性、電気的特性を持つことが知られている。従って、そのような性質を有するポリベンゾオキサゾール樹脂を半導体分野における絶縁層や保護層に利用することは有効である。しかし特開昭56-27140号公報におけるポジ型レジストは、一般的なノボラックレジストと同様に半導体プロセスにおいて用いられるシリコン酸化膜などに対する密着性が悪く、現像中にパターンが剥離を起こしてしまうため、そのままでは実用性が低く、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ヘキサメチレンジシラザン、アルミニウムキレート剤等の密着性向上剤でウェハー等の塗布基板表面を予め前処理することが必要となり工程が繁雑であるという欠点があった。
[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的とするところは、半導体プロセスにおいて用いられるシリコン酸化膜のような塗布基板に対して高い密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は、下記式〔I〕、〔II〕、〔III〕、〔IV〕で示される基を有するモノマー(A)、(B)、(C)、(D)

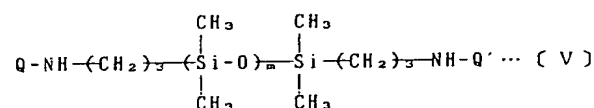


を下記割合で重合した、

- (A) 2~50モル%、(B) 2~50モル%、
(C) 0~48モル%、(D) 0~48モル%

$$\frac{(A)+(C)}{(B)+(D)} = 0.9 \sim 1.1$$

重合度 2~500のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)に、下記式〔V〕で示されるキノンジアジド化合物(F)



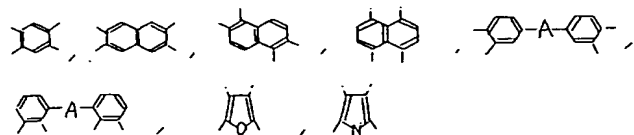
(式中、Q、Q'：水素原子又は0-キノンジアジドを示し、QあるいはQ'の少なくとも一つが0-キノンジアジドである。 $m=1 \sim 50$)

を(E)100重量部に対して(F)10~100重量部を配してなるポジ型感光性樹脂組成物である。

[作用]

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)のXは芳香族基を示し、

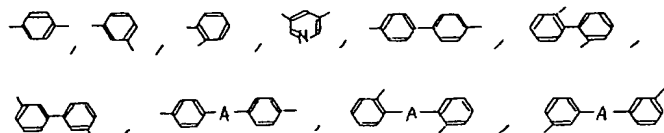
特開平4-31861 (3)



(式中、A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)-$)

などであるが、これに限定されるものではない。

また、W及びYは芳香族基を示し、例えば



(式中、A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)-$)

などであるが、これに限定されるものではない。

またZは芳香族基、脂肪族基を示し、例えば該基を含む原料化合物として、 α -フェニレン-ジアミン、 p -フェニレン-ジアミン、2,3,5,6-テトラメチル- p -フェニレンジアミン、1-イソプロピル-2,4-フェニレン-ジアミン、ビス(トリフルオロメチ

ル)フェニレンジアミン、 α -キシリレン-ジアミン、 p -キシリレン-ジアミン、メチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシ-ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチル-ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチル-ノナメチレンジアミン、2,5-ジメチル-ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2-ジメチル-プロピレンジアミン、1,10-ジアミノ-1,10-ジメチルデカン、2,11-ジアミノ-ドデカン、1,12-ジアミノ-オクタデカン、2,12-ジアミノ-オクタデカン、2,17-ジアミノ-アイコサン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、ビス(p -アミノ-シクロヘキシル)メタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニル

エタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、ビス(p - β -アミノ- t -ブチルフェニル)エーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、2,2'-ビス(p -アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(p -アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス{[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,5-ジアミノ- α -キシレン、2,5-ジアミノ- p -キシレン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、2,6-ジアミノ-4-トリフルオロメチルピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノ-シクロヘキサン、ピペラジン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレン-ビス(o -クロルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(3-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-エチルアニリン)、4,4'-

メチレン-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-オキシ-ジアニリン、4,4'-オキシ-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシ-ビス(2-クロルアニリン)、4,4'-チオ-ジアニリン、4,4'-チオ-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-チオ-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-チオ-ビス(2-クロルアニリン)、3,3'-スルホニル-ジアニリン、4,4'-スルホニル-ジアニリン、4,4'-スルホニル-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-スルホニル-ビス(2-エトキシアニリン)、4,4'-スルホニル-ビス(2-クロルアニリン)、4,4'-イソプロピリデン-ジアニリン、4,4'-メチレン-ビス(3-カルボキシアニリン)、1,3-ビス-(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス-(2-アミノエチルアミノメチル)-1,1',3,3'-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス-(α -アミノフェニル)-1,1',3,3'-テトラメチルジシロキサン、ビス(アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、ビス(アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベン

特開平4-31861 (4)

ゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、
 ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-
 アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミ
 ノフェノキシ)ジメチルシラン、5,5-メチレン-ビ
 ス-(2-アミノフェノール)、5,5-オキシ-ビス-(2-
 アミノフェノール)、5,5-スルホニル-ビス-(2-ア
 ミノフェノール)、ビス(4-アミノフェニル)エチ
 ルホスフィンオキサイド、N-[ビス(4-アミノフェ
 ニル)]-N-メチルアミン、N-[ビス(4-アミノフェ
 ニル)]-N-フェニルアミン、5-アミノ-1-(4-アミ
 ノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、3,3'-
 ジアミノ-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-
 ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフェニ
 ルスルホン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、
 3,3'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、4,4'-ジア
 ミノ-ジフェニルエーテル、2,2'-ビス(トリフル
 オロメチル)-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、
 3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-
 ジフェニルエーテル、3,3',5,5'-テトラキス(トリ
 フルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエ

ニル、4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメチ
 ル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、4,4'-ビス(p-ア
 ミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[(トリフルオ
 ロメチル)アミノフェノキシ]ビフェニル、3,3'-
 ジアミノ-ベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-ベン
 ゴフェノン、4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,
 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ベン
 ゴフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ベン
 ゴフェノン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノ-ベン
 ゴフェノン、3,3'-ジクロル-4,4'-ジアミノ-ベン
 ゴフェノン、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、
 4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、4,4'-ジアミノ-
 クオーターフェニル、1,5-ジアミノ-ナフタレン、
 2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ジアミノ-トルエ
 ン、2,5-ジアミノ-トルエン、2,4-ビス(β -アミ
 ノ-t-ブチル)トルエンなどを用いることができる
 が、これに限定されるものではない。

本発明の式(V)で示されるキノンジアジド化
 合物(F)は、特開昭60-147732号公報にオルガノ
 シリコン組成物として明示されており、その特長

ーテル、ジアミノベンゾ-トリフルオライド、2,6-
 ジアミノ-4-カルボキシリックベンゼン、ビス{2-
 [(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイ
 ソプロビル}ベンゼン、1,4-ビス(p-アミノフェノ
 キシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ジ(トリ
 フルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキ
 シ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、
 ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ベ
 ンゼン、ビス(p- β -メチル- δ -アミノベンチル)
 ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノベンチル)
 ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノベンチ
 ル)ベンゼン、ジアミノ-テトラ(トリフルオロメ
 チル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフロオロエチル)
 ベンゼン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジ
 ン、3,3'-ジメトキシ-ベンジジン、2,2'-ビス(トリ
 フルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ビス(トリ
 フルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ジクロルベン
 ジジン、3,3'-ジカルボキシベンジジン、3,3'-ジ
 アミノ-4,4'-ジカルボキシリックベンジジン、3,
 3'-ジアミノ-ビフェニル、3,4'-ジアミノ-ビフェ

及び用途は単独で使用するにより放射線感光
 性のエッチング可能なレジスト材料として紹介さ
 れている。

本発明は、式(V)で示されるキノンジアジド
 化合物(F)を、本発明の感光性樹脂組成物の一成分
 として使用することにより、著しく優れた特徴
 が発現されることを見出しなされたものである。
 すなわち、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆
 体(E)に該キノンジアジド化合物(F)を添加する
 と、感光性が付与されるだけでなく、基板に対す
 る密着性が著しく向上した。これにより、今まで
 のように、例えばシラン系カップリング剤やヘキサ
 メチレンジシラザン、アルミニウムキレート剤
 等の密着性向上剤でウェハー等の塗布基板表面を
 予め前処理する必要がなくなった。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ポリベン
 ゴオキサゾール前駆体(E)とキノンジアジド化合
 物(F)を溶媒に溶かして作るが、溶媒としては例
 えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセト
 アミドなどが使用できる。ポリベンゾオキサゾー

特開平4-31861(5)

ル前駆体(E)とキノンジアジド化合物(F)の配合割合は、前者100重量部に対して後者10~100重量部が好ましく、10重量部未満では基板に対する密着性が充分でなく、100重量部を越えると皮膜フィルムが脆くなり実用性がなくなる。

本発明による感光性樹脂組成物の使用方法は、まず、該組成物を適当な支持体、例えばシリコンウェハーやセラミック基板などに塗布する。塗布方法は、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティングなどで行なう。次に、60~100℃の低温でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線などが使用できるが、200~500nmの波長のものが好ましい。

次に露光部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-

プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等アルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのようなアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、例えばスプレー、バドル、浸漬、超音波などの方式が可能である。

次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、例えば蒸留水を使用する。次に加熱処理を行ない、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。

本発明による感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁膜やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や

液晶配向膜などとしても有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

実施例 1

ポリベンゾオキサゾール前駆体(E)の合成

温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四つ口のセパラブルフラスコに、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 36.63g (0.100mol) をジメチルアセトアミド130ml及びピリジン 16.61g (0.210mol) の溶液に溶解した。次にシクロヘキサン 40mlに溶解したイソフタル酸クロライドとテレフタル酸クロライドの両者等モルの混合物 21.32g (0.105mol) を-10~-15℃で30分間かけて滴下し、その後室温で4時間攪拌し、反応を終了した。反応混合物を濾過した後、濾液を水中に投入しポリマーを沈澱させた。このポリベンゾオキサゾール前駆体(E)を濾集し、水で充分洗浄した後、真空下80℃で1昼夜乾燥させた。

感光性樹脂組成物の作製

合成したポリベンゾオキサゾール前駆体(E) 100重量部とキノンジアジド化合物(F)20重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を得た。

パターンニング評価

得られた組成物をシリコン上にスピンナーで塗布し、乾燥機により80℃で1時間乾燥し、厚み約10μmのフィルムを得た。このフィルムに凸版印刷(銅製解像度測定用マスク(凸版テストチャートNo.1)を重ね、200mJ/cm²の紫外線を照射し、次に1.06%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、更に蒸留水でよくリンスをしたところ解像度3.8μmまでのパターンが形成でき、高解像度であることがわかった。なおこの時現像時においてパターンの剥がれ等は全く見られず、高密着であることがわかった。

比較例 1

実施例 1 においてポリベンゾオキサゾール前駆

特開平4-31861(6)

体(E)100重量部とキノンジアジド化合物(F)4重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を作製しパターンニング評価したところ、密着性が小さく、現像時にパターンの一部が剥がれを生じた。

比較例2

実施例1においてポリベンゾオキサゾール前駆体(E)100重量部とキノンジアジド化合物(F)150重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を作製しパターンニング評価したところ、フィルムが非常に脆くなり、実用性がなかった。

[発明の効果]

本発明によれば、シリコン酸化膜のような塗布基板に対して高い密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物が得られる。

特許出願人 住友ベークライト株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

H 01 L 21/027

⑦発明者 都 甲

明

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内